

05

## **Диэлектрическая проницаемость нанонаполненного полиметилметакрилата и ее изменение с ростом температуры**

© А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков

Саратовский филиал института радиотехники и электроники  
им. В.А. Котельникова РАН  
E-mail: nmu@bk.ru

Поступило в Редакцию 12 октября 2011 г.

Определена зависимость диэлектрической проницаемости композитов на базе диэлектрической матрицы из полиметилметакрилата (ПММА) со стабилизированными в объеме наночастицами серебра от температуры, а также вида диаграмм Коула—Коула данных материалов.

Исследования металлополимерных нанокомпозитных материалов на основе матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД), проведенные в саратовском филиале института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, показали ряд аномалий температурных зависимостей диэлектрических свойств, присущих данным материалам [1]. Существующие на сегодняшний день качественные модели их формирования [2] подразумевают рассмотрение генерации носителей заряда в объеме наночастиц как источник возникновения полярных элементов в объеме полимерной матрицы. Аналогичный подход был применен при анализе свойств материалов на основе матрицы полиметилметакрилата со стабилизированными в ней наночастицами серебра.

Полученные результаты объясняются, основываясь на предположении, что материал полимерной матрицы легирован примесью, роль которой выполняют стабилизированные наночастицы.

В состав изучавшихся образцов входили нанокомпозиты на основе наночастиц Ag с концентрацией от 3 до 10 mass.%, наночастиц, стабилизированных в матрице ПММА. Стабилизация наночастиц проводилась в растворе-расплаве полимера по методу термораспада нестойких соединений-прекурсоров. При этом в результате первой стадии получения образцов композиция получалась в виде порошка,

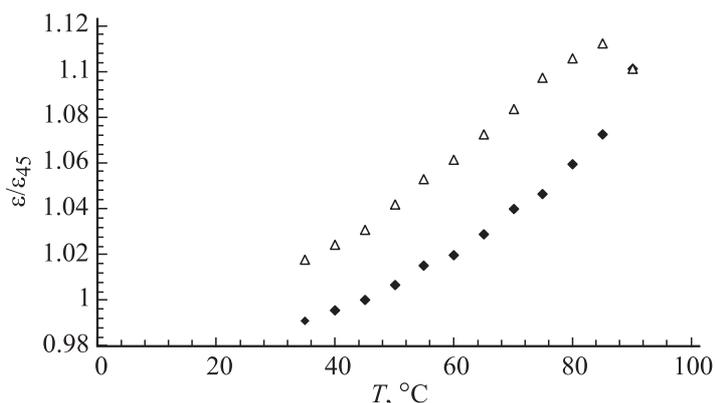
из которого в дальнейшем посредством термопрессовки получались образцы толщиной порядка  $100\ \mu\text{m}$  и размерами  $5 \times 5\ \text{mm}$ . Статистика распределения наночастиц в матрице по снимкам просвечивающей электронной микроскопии показала, что средний размер наночастиц серебра в исследуемых материалах составлял  $10\text{--}20\ \text{nm}$ , дисперсия нормального распределения не превышала 10%. Методика проведения измерений диэлектрической функции нанокompозита была аналогична описанной в работе [1].

Исследования данных материалов проводились с применением измерительной ячейки типа „сэндвич“, помещаемой в нагревательную систему, используемую для нагрева и охлаждения образцов. В ячейке использовались прижимные контакты из меди. Целью данной работы является экспериментальное исследование температурных зависимостей диэлектрических свойств нанокompозитов на основе наночастиц серебра в матрице ПММА. Одной из целей работы было определение влияния изменения массовой доли стабилизируемых наночастиц на вид температурных зависимостей диэлектрических свойств, а также определение вида зависимостей Коула–Коула от температуры. Температурные измерения проводились на частоте  $1\ \text{kHz}$  в диапазоне температур  $300\text{--}380\ \text{K}$  с помощью термостата, сопряженного с измерительной аппаратурой на основе отечественного цифрового измерителя LCR E7-8, использующегося для получения данных о емкости и проводимости образцов. Методика измерения емкости и проводимости образцов, а также численная оценка комплексной диэлектрической проницаемости осуществлялись аналогично работе [1]. Все измерения проводились в открытой атмосфере.

Полученные результаты показали, что нагрев образца ведет к увеличению величины его диэлектрической проницаемости, при этом последующее понижение температуры ведет к формированию гистерезиса диэлектрической проницаемости (рис. 1).

Возникновение гистерезиса диэлектрической проницаемости связывалось для материалов на основе матрицы ПЭВД с захватом носителей, возникающих в результате тепловой генерации на наночастицах. Быстрое уменьшение величины диэлектрической проницаемости, достигнутой к концу процесса охлаждения, может трактоваться как следствие быстрого освобождения центров, захвативших носители заряда.

В данном случае подобный вывод может являться следствием использования иного (ПММА вместо ПЭВД) материала полимерной



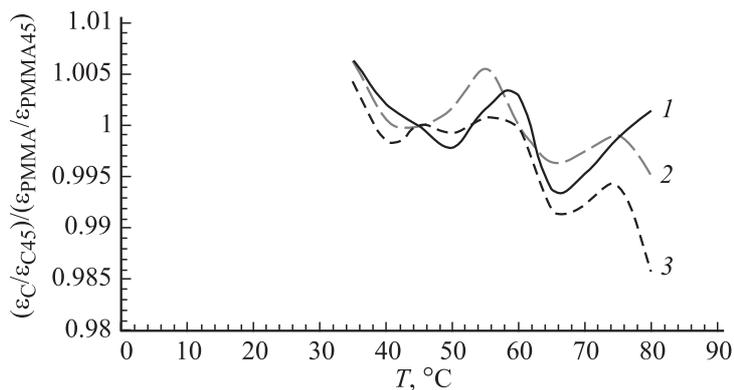
**Рис. 1.** Зависимость относительной величины диэлектрической проницаемости (нормированной к величине при 45°C) от температуры для материала ПММА–5 mass.% Ag. Черные маркеры отмечают значения, полученные на стадии нагрева, светлые — охлаждения.

матрицы и, как следствие, иной энергетической структурой гетерограницы наночастица–матрица. Подобное изменение также приведет к изменению свойств ловушек, ответственных за рост величины диэлектрической проницаемости.

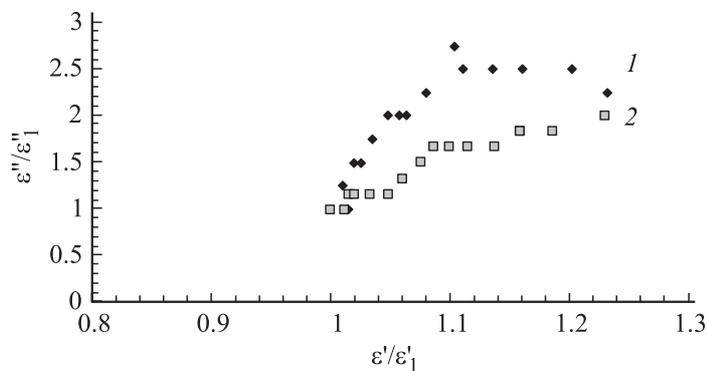
Для того чтобы наглядно продемонстрировать изменения, возникающие в температурной зависимости чистого ПММА после стабилизации наночастиц, построим зависимость величины отношения нормированных (к величине при 45°C) диэлектрических проницаемостей нанокомпозитов ПММА–Ag и ПММА на стадии нагрева. Данная зависимость приведена на рис. 2.

Получившиеся пики могут интерпретироваться в рамках модели, предложенного в [2], как проявление генерации носителей заряда за счет ионизации узких примесных зон. При этом появление данных изменений энергетической структуры можно однозначно связать со стабилизацией наночастиц в матрице ПММА.

Также в ходе проведенных работ были получены диаграммы Коула–Коула для материала матрицы и нанокомпозита (рис. 3). Были выявлены изменения данной зависимости, возникающие при стабилизации наночастиц в матрице ПММА.



**Рис. 2.** Зависимость величины отношения нормированных (к величине при 45°C) диэлектрических проницаемостей нанокompозитов ПММА–Ag ( $\epsilon_C$ ) и ПММА ( $\epsilon_{\text{PMMA}}$ ): 1 — 3 mass.% Ag; 2 — 5 mass.% Ag; 3 — 10 mass.% Ag.



**Рис. 3.** Диаграммы Коула–Коула для материала матрицы ПММА (1) и нанокompозита ПММА–5 mass.% Ag (2).

В данном случае диаграммы построены в относительных величинах (нормированных к начальному значению). Подобный подход позволяет привести обе кривые к удобному виду, показав их различия на одной диаграмме.

Уравнение окружности Коула–Коула можно записать в виде

$$(\varepsilon' - \varepsilon'_{center})^2 + (\varepsilon'')^2 = R^2, \quad (1)$$

где  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости,  $R$  — радиус полуокружности,  $\varepsilon'_{center}$  — абсцисса точки центра полуокружности.

В случае присутствия в системе одного времени релаксации диаграмма представляет собой правильную полуокружность. Если существует несколько времен релаксации, то вид диаграммы усложняется. Например, в случае двух времен релаксации на диаграмме будут формироваться две полуокружности вместо одной.

Влияние распределения времен релаксации сказывается в том, что зависимость  $\varepsilon^*$  от частоты уменьшается; это можно учесть, используя выражение [3]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_0}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (2)$$

где  $0 < \alpha < 1$ ,  $\varepsilon^*$  — комплексная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_c$  — диэлектрическая проницаемость при нулевой частоте,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\omega$  — частота,  $\tau$  — время диэлектрической релаксации.

Чем ближе величина  $\alpha$  к единице, тем более размыта функция распределения времен релаксации и тем ниже величина  $\varepsilon''$  в максимуме. На плоскости  $\varepsilon'\varepsilon''$  диаграмма Коула–Коула в случае  $\alpha \neq 0$  представляется дугой окружности.

На основании полученных в ходе работы экспериментальных данных были построены диаграммы Коула–Коула для случая изменения температуры материала композита (рис. 3).

Полученные результаты со всей очевидностью показывают, что в случае стабилизированных в объеме наночастиц справедливо предположение, что параметр распределения  $\alpha \neq 0$ , т. е. система характеризуется не одним временем релаксации, ей свойственен целый их спектр. Более того, характер полученной зависимости показывает, что система характеризуется весьма значительным набором данных величин, поскольку степень отклонения формы зависимости от полуокружности пропорциональна величине размытия функции распределения времен релаксации [4]. Можно предположить, что она получена для неупорядоченной системы, характеризующейся значительным набором вариантов

полярных элементов. При этом можно утверждать, что изначально неполярный материал диэлектрической матрицы (в данном случае ПММА) приобретает полярные свойства после стабилизации в нем наночастиц.

Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что стабилизация в объеме полимера наночастиц приводит к формированию широкого набора вариантов полярных элементов, возникающих на границе наночастица–полимерная матрица [5]. Значительный разброс параметров возникающих диполей предположительно может быть связан с тем, что сами наночастицы обладают определенным разбросом своих характеристик и, как следствие, условия возникновения диполей меняются от одной межфазной границы к другой.

Авторы выражают благодарность И.Д. Кособудскому и П.А. Музалеву за помощь в создании образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-08-00351 и АЦП Минобразования и науки РФ № 2.2.575.

## Список литературы

- [1] Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 12. С. 65–69.
- [2] Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 10. С. 80–86.
- [3] Новиков Г.Ф. Явления переноса, электропроводность в диэлектриках. / Учебное пособие к курсу лекций. Воронеж–Черноголовка, 2000. 203 с.
- [4] Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 224 с.
- [5] Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 8. С. 40–45.